

11; 12

© 1992

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ДЛЯ МОНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАММА, ПЕРЕСТРОЕННОГО В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В.Г. Б у т е н к о, О.Л. Г о л у б е в,  
В.Н. Ш р е д н и к

Определение коэффициента поверхностного натяжения ( $\gamma$ ) в твердой фазе, особенно для тугоплавких материалов, — трудная экспериментальная задача. В этом случае методы измерения  $\gamma$  так или иначе связаны с переносом вещества, что требует высоких температур и инертной среды (обычно это вакуум). Чтобы время переноса не было слишком большим, удобнее работать с кристаллами малого размера, например с монокристаллами, реализующимися на кончике острия — объекта полевой эмиссионной микроскопии (радиусом  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  см). Методы полевой эмиссионной микроскопии имеют при определении  $\gamma$  ряда других достоинств: эксперимент располагает управляемым и легко измеряемым параметром  $F$  — напряженность электрического поля; 2 малые размеры отдельных элементов кристалла (вершин, ребер) легко могут быть доведены до величин, сравнимых с атомными, и тогда особый интерес вызывают возможные размерные эффекты. Неудивительно, что полевые эмиссионные методы успешно применяются для определения  $\gamma$ . Обзор таких работ имеется в [1]. В принципе, эти методы позволяют определить анизотропию  $\gamma$ , свойственную монокристаллу. Очевидно, что величины  $\gamma$  для тугоплавких металлов, до сих пор весьма редкие, имеют существенный физический интерес, характеризуя поверхность. Они тем более интересны в случаях, когда и иные свойства поверхности хорошо определены на микроскопическом уровне.

Главная идея, лежащая в основе методов определения  $\gamma$  с применением полевой эмиссионной микроскопии, состоит в достижении состояния равновесной формы кристалла-объекта относительного давления сил поверхностного натяжения  $P_\gamma$  (сжимающих кристалл) и растягивающих пондеромоторных сил полевого давления ( $P_F$ ). В данной точке поверхности  $P_F = F^2 / 16\pi$ , а  $P_\gamma = \gamma^* (1/r_1 + 1/r_2)$ , где  $r_1$  и  $r_2$  — главные радиусы кривизны поверхности. При равновесии  $P_F = P_\gamma$  и

$$\gamma = \frac{F_0^2}{16\pi} \cdot \frac{1}{(1/r_1 + 1/r_2)}$$

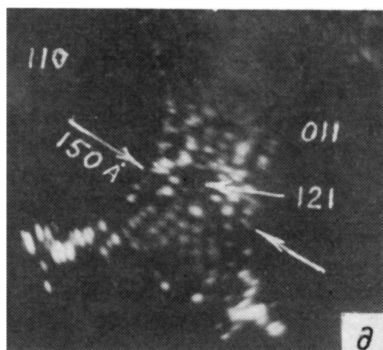
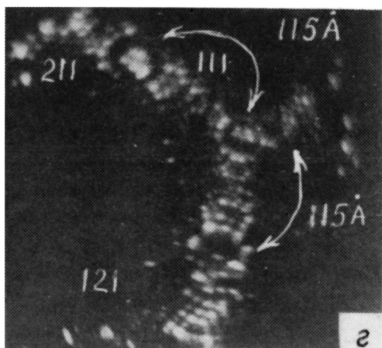
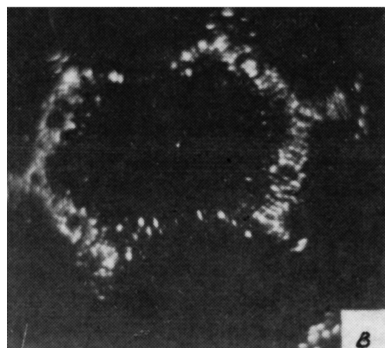
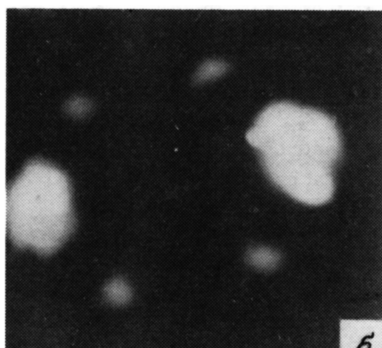
( $F_0$  отвечает  $F$  при  $P_F = P_\gamma$ ). Состояние равновесия регистрируется в полевой эмиссионной микроскопии по прекращению процессов переноса вещества, по достижению стабильной (несмотря на воздействие  $P_F$  и  $P_\gamma$ ) формы. Это выполняется одним из известных способов относительно легко [1, 2].  $F_0$ , измеряемое в холодном состоянии кристалла, определяется обычно по вольт-амперным характеристикам автоэлектронной эмиссии Фаулера-Нордгейма при известной работе выхода ( $\varphi$ ) поверхности [3]. Таким образом, точность определения  $\gamma$  ограничивается главным образом точностью измерения  $I_1$  и  $I_2$ , которые нередко определяются косвенно и с большой погрешностью. Наиболее точный метод измерения локальных  $r$  на участках максимальной кривизны (а именно эти участки в первую очередь участвуют в игре при  $P_F = P_\gamma$ ) — подсчет колец плоских сеток — монокристаллических ступеней между определенными кристаллографическими полюсами, осуществляемый по полевому ионному изображению [4]. Последнее в этом случае вполне подобно топографической карте, где края ступеней играют роль горизонталей. Именно такой метод был применен при определении  $\gamma$  для вольфрамового термополюсового микровыступа размером около 100 Å [2, 5, 6]. Трудность использования этого метода состоит в необходимости крайне малого размера объекта, чтобы при не слишком высоких напряжениях ( $V$ ) можно было визуализировать и разрешить в ионах гелия или неона все монокристаллические ступени на изучаемой поверхности. Это требование несколько противоречит необходимости прогрева острия до температур ( $T$ ), достаточных для очистки поверхности и активной поверхностной диффузии, обеспечивающей механизм переноса вещества. При таком прогреве острие с неизбежностью затупляется, что лишь отчасти компенсируется образованием локально более искривленных участков при перестройке. Видимо, указанная трудность ответственна за то, что удачный метод определения  $\gamma$  с определением  $r$  в ионном режиме [2] по существу не был применен к перестроенным в поле кристаллам. О такой попытке пойдет речь в данной работе.

Перестройка в электрическом поле (*built-up* — в англоязычных работах), как одна из начальных стадий термополюсовой обработки, достаточно хорошо изучена [7, 8, 9]. Она состоит в расширении граней, имеющих на форме отжига, образовании межграницных ребер (вплоть до монокристаллических) и вершин (вплоть до нескольких атомов на самой вершине). В случае вольфрама, изучаемого в данной работе, разрастаются грани  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  и  $\{100\}$  и наиболее ярко проявляются искривленные области в направлении полюсов  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 114 \rangle$  и  $\langle 113 \rangle$ . Исходное острие, прогревавшееся до температуры не выше 1500 К, имело относительно острую вершину. Измеренный по наклону характеристики Фаулера-Нордгейма (при  $\varphi = 4.4$  эВ) полевой множитель  $\alpha = F/V$  составлял  $1.0375 \text{ 1/см}$  (средний радиус кривизны вершины  $\bar{r}$  около 3500 Å) и при исходном напряжении термополюсовой обработки  $V = 4500 \text{ В}$  исходное  $F$  не превышало  $5 \cdot 10^7 \text{ В/см}$ . Поверхность исходной

формы отжига (см. рисунок, а) не была безусловно чистой. Она, судя по эмиссионному электронному изображению, содержала небольшую примесь углерода, которую можно было удалить лишь таким сильным прогревом, который неизбежно затупил бы острие. Как следовало из экспериментов, количество углерода было далеко от необходимого для образования насыщенного твердого раствора углерода в вольфраме [10]. Соответствующий этому случаю кристалл слабо изменяет свою форму при нагреве в поле (при перестройке) [11], тогда как наш кристалл, как следует из дальнейшего, перестраивался весьма интенсивно. В самом деле, выдержка кристалла острия при  $V = 4500$  В и  $T = 1450$  К в течение нескольких минут приводила к форме (см. рисунок, б) с яркими эмиттирующими областями максимальной кривизны в окружении полюсов  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 11\bar{3} \rangle$ . При этом множитель  $\alpha$  возрос до  $23500 \pm 900$  1/см (при реально действующем поле около  $1 \times 10^8$  В/см). Величина  $\alpha$  оставалась неизменной при выдержке острия при тех же  $T$  и  $F(V)$  в течение 10 мин. В то же время снижение  $V$  до 4300 В приводило к уменьшению  $\alpha$  до 22100 1/см, а повышение до 4700 В — к возрастанию  $\alpha$  до 26900 1/см. Возвращение к 4500 В воспроизводило  $\alpha = 23500$  1/см. Тем самым было доказано достижение устойчивого равновесия ( $P_f = P_g$ ) в точке типа А диаграммы в координатах  $(P, 1/r)$ , описанной, например, в [2].

После получения равновесной формы (рисунок, б) в прибор вводился изображающий газ — гелий, острие охлаждалось жидким азотом и фиксировалось изображение (рисунок, в) с атомным разрешением. При этом обнаруживалась перестроенная ребристая форма острия с уплощениями в области граней  $\{110\}$  и  $\{100\}$ . Заростание граней  $\{11\bar{2}\}$  отвечало глубокой стадии перестройки, так называемой полной перестройке [12, 9]. Ребра между гранями  $\{110\}$  не превышали по ширине 6–7 атомных рядов, тогда как грани  $\{110\}$  и области  $\{100\}$  разделялись тонкими, практически моноатомными ребрами.

Оставляя в стороне (пока) случай с моноатомными ребрами, более сложный с точки зрения теории, рассмотрим округленные ребра между гранями  $\{110\}$ , где атомное разрешение ступеней позволяет определить кривизну, а также область вершины  $\langle 111 \rangle$ . На рисунке (г) изображен фрагмент рисунка (в) с указанием локальных  $L$ , измеренных по числу ступеней. На рисунке (д) показан тот же участок поверхности после некоторого полевого испарения (при 28000 В) и при 80 К, играющий вспомогательную роль при подсчете ступенек. Атомные ряды после полевого испарения (рисунок, д) выявлены четче, однако доверять измерениям  $L$  с помощью рисунка (д) (а не (г)) можно лишь в случае, если число ступеней после испарения не превышает их число на рисунке (г). Измерение кривизны вдоль ребер, простирающихся от полюса  $\langle 111 \rangle$  к полюсу  $\langle 11\bar{2} \rangle$  было выполнено для двух участков: между  $\langle 11\bar{2} \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  (7 моноатомных ступеней) и между  $\langle 11\bar{2} \rangle$  и  $\langle 11\bar{3} \rangle$  4 моноатомные ступени. По формуле (У1. 10) из [4] можно получить



а - полевое электронное изображение исходного W-острия со следами углерода на поверхности; б - полевое электронное изображение того же острия, перестроенное прогревом в поле при  $T = 1500$  К и  $F = 5 \times 10^7$  В/см; в - полевое ионное геливое изображение поверхности того же острия при  $V = 25300$  В и  $T = 80$  К; г - фрагмент изображения "в" в увеличенном виде с указанием локальных  $\Gamma$ ; д - фрагмент изображения "в" после полевого испарения при  $V = 28000$  В.

для  $r$  соответственно  $112 \text{ \AA}$  и  $115 \text{ \AA}$ . Те же величины следуют из измерения числа ступеней вдоль другого развитого ребра между гранями  $\{110\}$ . Этот локальный радиус можно отнести к области  $\{111\}$ , которая представляется примерно сферической, так что  $r_1 = r_2$ . В этом случае мы получим по формуле (1)  $\gamma = 2800 \pm 40$  дин/см. Если же непосредственно вблизи грани  $\{112\}$  измерить число ступеней поперек ребра (полуширина ребра) - 4 ступени, как следует из рисунка (г) и подтверждается рисунком (д), то получим  $r_2 = 75.2 \text{ \AA}$  (при  $r_1 = 112 - 115 \text{ \AA}$ ) и, соответственно,  $\gamma = 2250 \pm 30$  дин/см для более искривленного, чем область  $\{111\}$ , области ребра. Таким образом, из измерений следует заметная анизотропия  $\gamma$ . Естественно, что участок с меньшей  $\gamma$  требует для компенсации одного и того же  $P_F$  большей кривизны  $K = 1/r_1 + 1/r_2$ . Сами же величины измеренных  $\gamma$ , особенно в округленной области, находятся в хорошем согласии с другими измерениями  $\gamma$  [1]. Большие величины  $\gamma$ , полученные для термополевого микровыступа [2], требуют особого анализа.

Необходимо отметить, что в работе [13] было проведено определение  $\gamma$  для перестроенной формы  $W$ -острия, где  $r$  определялся по методу подсчета числа моноатомных ступеней между развитыми полюсами плотноупакованных граней. Полученные значения  $\gamma$  оказались весьма велики и лежали в пределах  $\gamma \approx 4000 - 5000$  дин/см в интервале  $T = 1200 - 1900 \text{ K}$ . Однако в работе [13] не указывается, каким образом фиксировалось достижение состояния равновесия, не говорится, между какими полюсами определялось  $r$  и каково число ступеней. Приведенная в качестве изображения равновесной формы полевая ионная картина соответствует не перестроенной форме острия, а близка к окончательной форме полевого испарения. Полученные большие величины, по-видимому, объясняются тем, что полевой множитель  $\alpha$  определялся не по характеристике Фаулера-Нордгейма, а по пороговому полю начала полевого испарения. Подобный метод всегда дает завышение значения  $\alpha$  (а следовательно, и  $F$  и  $\gamma$ ), так как испаряются прежде всего наиболее выступающие над поверхностью атомы, локальный  $r$  кривизны вблизи которых - меньше, а величина  $\alpha$  - больше по сравнению со средними для участка поверхности величинами  $r$  и  $\alpha$ . Применение подобного метода в нашей работе дает величину  $\gamma = 3900$  дин/см для той же области  $\langle 111 \rangle$

Авторы приносят благодарность Ю.А. Власову за обсуждение этой работы.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] С о к о л ь с к а я И.Л. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. / Под ред. Я.Е. Гегузина. М.: Наука, 1969. С. 108-148.
- [2] В л а с о в Ю.А., Г о л у б е в О.Л., Ш р е д н и к В.Н. Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. № 8. С. 1538-1543.

- [3] Ненакаливаемые катоды / Под Ред. М.И. Елинсона. М.: Советское радио, 1974. 336 с.
- [4] М ю л л е р Э., Ц о н ь Т. Автофоная микроскопия. М.: Металлургия, 1972. 360 с.
- [5] V l a s o v J.A., G o l u b e v O.L., S h r e d - n i k V.N. // Journal De Physique, 1988, Ccll. C. 6. Suppl. 11, T. 49, C6-131 - C6-136.
- [6] В л а с о в Ю.А., Г о л у б е в О.Л., Ш р е д н и к В.Н. В сб.: Рост кристаллов. Т. 19. М.: Наука, 1991. С. 5-21.
- [7] M ü l l e r E.W. // Z. Phys. 1938. Bd. 108. S. 668-680.
- [8] С о к о л ь с к а я И.Л. // ЖТФ. 1956. Т. 26, № 6. С. 1177-1184.
- [9] Ш р е д н и к В.Н. Сб.: Рост кристаллов, Т. 13. М.: Наука, 1980. С. 68-79.
- [10] Г о л у б е в О.Л., Ш а й х и н Б.Н., Ш р е д н и к В.Н. Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. В. 15. С. 714-718.
- [11] Т а л а н и н Ю.Н. Автореферат канд. диссертации, 1958, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР.
- [12] V e n j a m i n M., J e n k i n s R.O. // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1940. V. 176. P. 262-279.
- [13] Д р а н о в а Ж.И., Д ь я ч е н к о А.М., М и х а й - л о в с к и й И.М. // Физ. мет. и металловедение. 1971. Т. 31. № 5. С. 1108-1111.

Физико-технический  
институт им. А.Ф. Иоффе  
РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
16 сентября 1992 г.